

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000243394
PUBLICATION DATE : 08-09-00

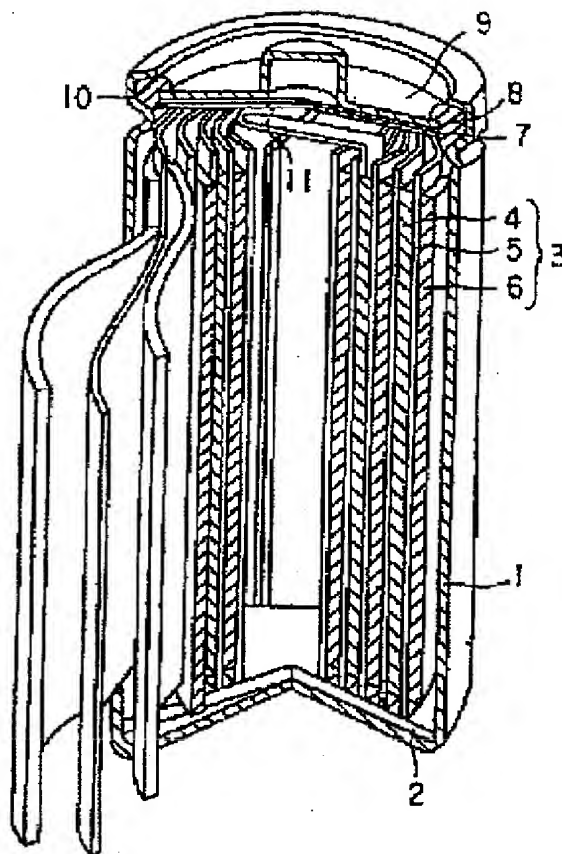
APPLICATION DATE : 18-02-99
APPLICATION NUMBER : 11039762

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : YAMADA SHUJI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having a high discharging voltage and being excellent in large current charging/discharging characteristics and cycle characteristics.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with (A) a positive electrode 4 in which a specific lithium nickel composite oxide or lithium manganese composite oxide is used as positive electrode active material, (B) a negative electrode 6 containing a compound capable of storing or releasing a lithium ion and (C) an electrolyte having an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, the positive electrode active material forms secondary particles composed of primary particles, in which $10 \leq D_{50}/r \leq 50$, wherein D_{50}/r represents a ratio of an average length (r) of the primary particle in the minor direction to a particle diameter D_{50} at which a volume cumulative frequency of size distribution of the secondary particle reaches 50%.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243394

(P2000-243394A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-39762

(22) 出願日 平成11年2月18日(1999.2.18)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 藤 原 雅 史

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 山 田 修 司

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

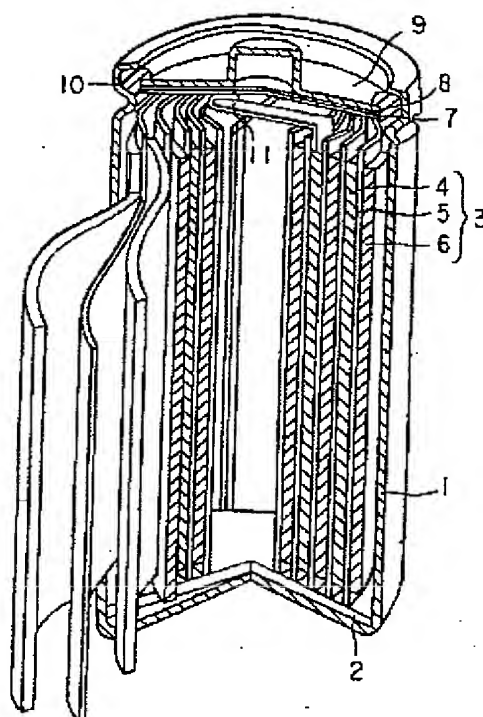
(57) 【要約】

【課題】 放電電圧が高く大電流充放電特性に優れ、かつサイクル特性に優れる非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 (A) 特定のリチウムニッケル複合酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた正極、(B) リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極、および(C) 非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを具備してなる非水電解液二次電池であつて、前記正極活物質は、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向平均長さ r と二次粒子の粒度分布の体積累積頻度が50%に達する粒径 $D50$ との比 $D50/r$ が

$$10 \leq D50/r \leq 50$$

であることを特徴とする非水電解液二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 一般式 $Li_x M_{1-y} A_y F_z O_{2n-z}$ (ここで、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $1 \leq n \leq 2$ 、MはCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、AはCo、Ni、Mn、B、Alから選ばれる少なくとも一種以上の元素である) で表される複合酸化物を正極活物質に用いた正極、(B) リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極、および(C) 非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを具備してなる非水電解液二次電池であって、前記正極活物質は、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向平均長さ r と二次粒子の粒度分布の体積累積頻度が50%に達する粒径 D_{50} との比 D_{50}/r が

$$10 \leq D_{50}/r \leq 50$$

であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】比 D_{50}/r が

$$10 \leq D_{50}/r \leq 50$$

である、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 r が、 $0.1 \mu m$ 以上 $1 \mu m$ 以下である、請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 D_{50} が、 $0.2 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】複合酸化物の、粒度分布の体積累積頻度が10、50、および90%に達する粒径をそれぞれ、 D_{10} 、 D_{50} 、および D_{90} としたとき、 $0.3 \leq (D_{10}/D_{50}) \leq 0.8$ 、かつ $1 \leq (D_{90}/D_{50}) \leq 3$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池用正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、VTR、携帯電話、モバイルコンピュータ等の各種の電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とする非水電解液二次電池の研究が活発に行われている。すでに、 $LiCoO_2$ を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が高エネルギー密度の二次電池として実用化されている。

【0003】非水電解液二次電池は、負極にリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を用い、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、 γ -ブチラクトン(γ -BL)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテ

ラヒドロフラン(2-MeTHF)、およびその他の非水電解質中に $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAlCl_4$ 、およびその他のリチウム塩(電解質)を溶解したものと構成されている。正極としては、層状化合物のインターカレーション、またはドーピング現象を利用した活物質が注目されている。

【0004】前記層状化合物のインターカレーションを利用した例としては、カルコゲナイド化合物が比較的優れた充放電サイクル特性を有している。しかしながら、カルコゲナイド化合物は、起電力が低く、リチウム金属を負極として用いた場合でも実用的な放電電圧はせいぜい2V前後であり、非水電解液二次電池の特徴である高起電力という点を満足するものではなかった。

【0005】一方、同様な層状構造を有する V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ またはドーピング現象を利用した $LiMn_2O_4$ などの金属酸化物系化合物は高起電力という特徴を有する点で注目されている。特に、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ からなる正極を用いた電池は4V程度の起電力を有し、しかも理論的エネルギー密度が正極活物質当たりほぼ $1 kWh/kg$ という大きな値を有する。こうした特徴から、小型または軽量化のニーズの高い携帯電話をはじめとするモバイル機器用電源として実用化されている。また、非水電解液二次電池を大型化することによって、夜間電力を貯蔵し電力消費の平坦化を行う電力貯蔵用非水電解液二次電池や、ハイブリッド電気自動車あるいは電気自動車用電源として開発が進められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した金属酸化物系化合物とリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を用いた非水電解液二次電池は、大電流充放電特性やサイクル特性の点でまだ改良の余地があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】【発明の概要】

<要旨>本発明の非水電解液二次電池は、(A) 一般式 $Li_x M_{1-y} A_y F_z O_{2n-z}$ (ここで、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $1 \leq n \leq 2$ 、MはCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、AはCo、Ni、Mn、B、Alから選ばれる少なくとも一種以上の元素である) で表される複合酸化物を正極活物質に用いた正極、(B) リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極、および(C) 非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを具備してなるものであって、前記正極活物質は、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向長さ r と二次粒子の平均粒径 D_{50} との比 D_{50}/r が

$$10 \leq D_{50}/r \leq 50$$

であることを特徴とするものである。

【0008】<効果>本発明によれば、放電電圧が高く

大電流充放電特性に優れ、かつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池が提供される。

【0009】〔発明の具体的説明〕

＜正極活物質＞本発明の非水電解液二次電池は、一般式 $Li_xM_{1-y}A_zF_zO_{2n-z}$ (ここで、 $0.9 \leq x \leq 1$ 、 $1, 0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $1 \leq n \leq 2$ 、 M はCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、 A はCo、Ni、Mn、B、Alから選ばれる少なくとも一種以上の元素である)で表される複合酸化物であって、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向長さ r と二次粒子の平均粒径 $D50$ との比 $D50/r$ が

$$10 \leq D50/r \leq 50$$

であることを特徴とする正極活物質を用いるものである。

【0010】本発明では、このような複合酸化物を正極活物質として用いることにより、大電流充放電特性に優れ、かつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を可能にするものであり、従来の非水電解液二次電池用正極に用いられる $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの正極活物質で問題となった、大電流特性を向上させるとサイクル特性が低下し、サイクル特性を向上させると放電容量と大電流特性が低下するというジレンマを解決するものである。

【0011】このような複合酸化物は、 $LiNiO_2$ または $LiMn_2O_4$ を主体として、以下に示すように合成することができる。

【0012】前記正極活物質において、リチウムニッケル複合酸化物は、原料として、リチウム化合物、例えば水酸化リチウム ($LiOH$)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、硝酸リチウム ($LiNO_3$)、フッ化リチウム (LiF)、およびその他、と、ニッケル化合物、例えば水酸化ニッケル [$Ni(OH)_2$]、炭酸ニッケル ($NiCO_3$)、酸化ニッケル (NiO)、硝酸ニッケル [$Ni(NO_3)_2$]、およびその他、とを、 Li/Ni の比が1以上1.25以下となるように混合し、水溶媒、あるいは酸性水溶液、あるいはアルカリ性水溶液、もしくはメタノール、エタノール、アセトンなどの有機溶媒中で混合し、得られたスラリーを酸素濃度が18%以上100%以下の酸化雰囲気中650℃以上750℃以下の温度に保持された反応炉内に噴霧することにより得られた複合酸化物を酸素濃度が18%以上100%以下の酸化雰囲気中で0.1 MPa以上50 MPa以下の加圧を行い、450℃以上900℃以下で1時間以上加熱処理を行った後に毎時50℃以下冷却速度で徐冷を行うことによって得られる。

【0013】また、リチウムマンガン複合酸化物は、原料として、前記のリチウム化合物と、酸化マンガン (MnO_2)、炭酸マンガン ($MnCO_3$)、硝酸マンガン

[$Mn(NO_3)_2$] などのマンガン化合物とを、 Li/Mn の比が0.5以上0.51以下となるように混合する他は、前記のリチウムニッケル複合酸化物と同様にして合成することができる。

【0014】また、リチウムニッケル複合酸化物においては、ニッケルの一部をCo、Mn、B、F、Al、Liの中から選ばれる少なくとも一種以上の元素により、リチウムマンガン複合酸化物においては、マンガンの一部をCo、Ni、B、F、Al、Liの中から選ばれる少なくとも一種以上の元素により、置換することによって、充放電反応にともなう過度の結晶構造変化を抑制し、また、正極活物質一次粒子の結晶成長を制御することによって、サイクル特性を向上させることが可能となる。さらには、噴霧熱分解法と高酸素圧下加熱法および徐冷法とを組み合わせることによって、一次粒子の大きさと三方晶系のc軸配向性および層状構造のオーダーリングを高めることができるため、充放電反応に伴うリチウムイオンの拡散が容易となる。一次粒子の結晶性を制御することにより活物質の反応抵抗が低減され、放電電位を上昇させ、かつ大電流特性が向上する。また、一次粒子の大きさを制御することによって、サイクル特性を向上させることができる。

【0015】これらの元素による置換を行う際には、水酸化ニッケル [$Ni(OH)_2$]、炭酸ニッケル ($NiCO_3$)、酸化ニッケル (NiO)、硝酸ニッケル [$Ni(NO_3)_2$] などのニッケル化合物、水酸化コバルト [$Co(OH)_2$]、炭酸コバルト ($CoCO_3$)、酸化コバルト (CoO 、 Co_2O_3)、硝酸ニッケル [$Co(NO_3)_2$] などのコバルト化合物、酸化マンガン (MnO_2)、炭酸マンガン ($MnCO_3$)、硝酸マンガン [$Mn(NO_3)_2$] などのマンガン化合物、ホウ酸 (H_3BO_3)、四ホウ酸リチウム ($Li_2B_4O_7$)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、テトラヒドリドホウ酸リチウム ($LiBH_4$) などのホウ素化合物、フッ化リチウム (LiF)、水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、硫酸アルミニウム [$Al_2(SO_4)_3$]、硝酸アルミニウム [$Al(NO_3)_3$] などのアルミニウム化合物と水酸化リチウム ($LiOH$)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、硝酸リチウム ($LiNO_3$) などのリチウム化合物とを所定のモル比となるように水溶媒、あるいは酸性水溶液、あるいはアルカリ性水溶液、もしくはメタノール、エタノール、アセトンなどの有機溶媒中で混合し、得られたスラリーを酸素濃度が18%以上100%以下の酸化雰囲気中650℃以上750℃以下の温度に保持された反応炉内に噴霧することにより製造される。また、得られた複合酸化物を酸素濃度が18%以上100%以下である雰囲気中で0.1 MPa以上50 MPa以下の加圧を行い、450℃以上900℃以下で1時間以上加熱処理を行った後に冷却速度が毎時50℃以

下の徐冷を行うことによって得られる。また、共沈法により得られたNiとLi以外の元素M ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$) との水酸化物の表面をNi以外の元素M ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$) の水酸化物で被覆したものと、水酸化リチウム (LiOH)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3) などのリチウム化合物とを混合したものを前記加熱処理を行ってもよい。

【0016】もしくは、予め合成した LiNiO_2 または LiMnO_4 に所定のモル比で置換に用いる金属化合物を混合した後、加熱処理を行い、酸素濃度が18%以上100%以下である雰囲気下で0.1MPa以上50MPa以下の加圧し、450℃以上900℃以下で1時間以上加熱処理を行った後に冷却速度が毎時50℃以下の徐冷を行うことによって製造される。

【0017】得られた原料スラリーを噴霧熱分解することにより、均一な組成分布が得られ、高酸素圧下加熱法を行うことによって所望する一次粒子の大きさとc軸配向性を持った結晶構造が得られる。さらに、毎時50℃以下の冷却速度で徐冷することによって層状構造のオーダーリングを高めることができる。

【0018】 LiNiO_2 のニッケルの一部をLi以外の置換元素 M' で置換したときの組成式を $\text{LiNi}_{1-y}M'_y\text{O}_2$ とすると、 $0 \leq y \leq 0.5$ であることが好ましい。 y が0.5を超えると、ニッケルイオンのリチウムイオンサイトへの混入が起き易くなり、充放電時のリチウムイオンの拡散が妨げられる。その結果、分極が増大し放電電位の低下、大電流充放電特性の低下を招くことから、 $0 \leq y \leq 0.5$ であることが好ましい。また、Liにより置換を行う場合の組成式を $\text{Li}_{1+p}\text{Ni}_{1-p}\text{O}_2$ とすると、 $0 \leq p \leq 0.1$ であることが好ましい。 p が0.1を超えると、結晶構造が不安定となり充放電サイクル特性が低下することから、 $0 \leq p \leq 0.1$ であることが好ましい。さらには、LiとFとを同時置換を行ったときの組成式を $\text{Li}_{1+p}\text{Ni}_{1-p}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ とすると、 $0 \leq z \leq 0.25$ であることが好ましい。 z が0.25を超えると、充放電時のリチウムイオンの拡散が妨げられ、充放電容量の低下を招く。より好ましくは $0 \leq z \leq 0.1$ である。

【0019】噴霧熱分解処理は、酸素濃度が18%以上100%であるような酸化雰囲気下で650～750℃の温度に保持することが好ましい。焼成は、酸素以外のガス（例えばアルゴンガス、窒素ガス）と酸素との混合ガス中で行ってもよい。酸素濃度が18%よりも低い場合、粒子表面に炭酸リチウム、酸化ニッケルなどの未反応生成物が残留し、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を阻害する。また、これらの未反応生成物が残留すると、放電電位が低下する。一方、酸素濃度が18%を超える場合、未反応生成物は少なくなり、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーの少ない結晶構造が得ら

れ、放電容量、放電電位ともに高い値が得られる。650℃より低い温度では、反応が不十分となり未反応生成物が残留し、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を阻害する。また、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーが起き易く、均一な結晶構造を得ることができない。ディスオーダーが多い結晶構造では、ニッケルイオンの価数が3未満となる。結晶中の電価を中性に保つ働きが生じるため、吸蔵・放出可能なりチウムイオンが減少する。その結果、充放電容量が低下する。一方、750℃を超えると、分解反応により酸素の脱離が起り、粒子表面に反応抵抗の極めて高い酸化ニッケルが多く付着するため、リチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。そのため、充放電容量が低下し、大電流充放電特性も低下する。したがって、650～750℃の範囲で保持することが好ましい。

【0020】650～750℃の範囲で噴霧熱分解処理を行った後、酸素気流を導入し酸素濃度が18%以上100%以下である雰囲気下で0.1MPa以上50MPa以下の加圧を行い、450℃以上900℃以下で1時間以上加熱処理を行う。層状構造を持つ正極活性物質では、リチウムの吸蔵・放出反応は三方晶系のc軸に対して垂直方向に行われるため、リチウムイオン、ニッケルイオンのディスオーダーの少ない結晶構造であることが極めて重要である。

【0021】ここで圧力が、0.1MPa以下で加熱処理を行うと、脱酸素が起り酸化ニッケル、炭酸リチウムが残存しやすく、それによりリチウムイオンの吸蔵・放出反応が阻害される。そのため、充放電容量が低下し、大電流充放電特性も低下する。一方、50MPa以上で加熱処理を行うと、結晶に歪みが生じ、充放電サイクルが進行するに伴い構造劣化を誘引する。したがって、0.1MPa以上50MPa以下（酸素分圧としては0.018MPa以上50MPa以下）で加熱処理することにより、放電容量、放電電位ともに高い値が得られる。

【0022】本発明では、噴霧熱分解処理後に高酸素圧下加熱法を行うことにより一次粒子の短尺方向長さ r と二次粒子の平均粒径 $D50$ との比 $D50/r$ が

$$10 \leq D50/r \leq 50$$

となるように一次粒子と二次粒子との大きさを制御し、かつ一次粒子結晶の三方晶系のc軸配向性が向上し、さらに徐冷法を行うことによって層状構造のオーダーリングが進行し、充放電反応に伴うリチウムイオンの拡散を容易にすることが可能となる。具体的には一次粒子の短尺方向長さが0.1μm未満であると、充放電反応にともなう結晶の膨張・収縮が緩和され易くなりサイクル特性は向上する。しかし、二次粒子を形成する際に一次粒子同士の界面が増加し、反応抵抗が増大する。これにより放電電位が低下し、大電流特性も低下してしまう。一方、一次粒子の短尺方向長さが1μm以上であると、充

放電反応にともなう結晶の膨張・収縮が緩和され難くなりサイクル特性が低下する。しかし、二次粒子を形成する際に一次粒子同士の界面が減少するため、反応抵抗が低減される。これにより放電電位が上昇し、大電流特性は向上する。したがって、一次粒子の短尺方向長さ r としては $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0023】また、本発明における複合酸化物の二次粒子の平均粒径 $D50$ は、粒度分布の体積累積頻度 50% に達する粒径を意味するものである。粒度分布の体積累積頻度 $10, 50, 90\%$ の粒径 $D10, D50, D90$ は、 $0.3 \leq (D10/D50) \leq 0.8$ 、かつ $1 \leq (D90/D50) \leq 3$ であることが好ましい。 $D10/D50$ が 0.3 未満の場合、微小粒子が多く含まれることを表す。微小粒子が多いとサイクル特性が著しく低下することがある。また、 $D10/D50$ が 0.8 を越える場合、 $D90/D50$ が 1 未満の場合、 $D90/D50$ が 3 を越える場合のいずれにおいても電極を作製したときに活物質の充填量が少なくなり電池としての放電容量が減少してしまうことがある。したがって、 $D10/D50$ は 0.4 以上 0.8 以下で、かつ $D90/D50$ は 1 以上 3 以下であることが好ましい。

【0024】 $D50$ としては $0.2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $D50$ が $0.2\mu\text{m}$ 未満の場合、結晶成長が不十分となり、十分な放電容量を得ることができないことがある。また、 $D50$ が $50\mu\text{m}$ を越える場合、電極を作製する際に均一な電極表面を得ることが困難となることがある。したがって、平均粒径 $D50$ は $0.2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0025】本発明では上述した相反する特性をともに満足させる方法として、本発明における正極活物質の一次粒子の短尺方向長さ r と二次粒子の平均粒径 $D50$ との比 $D50/r$ を

$$10 \leq D50/r \leq 50$$

とすることにより、放電電位が高く大電流特性に優れ、かつサイクル特性に優れた正極活物質が得られる。より好ましくは $20 \leq D50/r \leq 40$ である。正極活物質の一次粒子の短尺方向長さ r と二次粒子の平均粒径 $D50$ は、SEM観察、湿式または乾式の粉末粒度分布測定により容易に求めることができる。

【0026】また、本発明で用いることのできる複合酸化物の $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のミラー指数 hkl における (003) 面および (104) 面での回折ピークの半価幅FWHM (003) およびFWHM (104) の関係は、

$$0.7 \leq \text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104) \leq 0.9$$

であることが好ましい。

【0027】FWHM $(003)/\text{FWHM}(104)$

が 0.7 未満である場合、三方晶系の c 軸配向および層状構造のオーダーリングに対して c 軸に垂直な方向への結晶成長が劣ることを表す。充放電反応に伴う結晶の膨張・収縮は c 軸および a 軸方向で起こることが確認されているが、特に c 軸に直交する方向で膨張・収縮差が生じるため、サイクル特性が低下することがある。したがって、FWHM $(003)/\text{FWHM}(104)$ は 0.7 以上であることが好ましい。一方、FWHM $(003)/\text{FWHM}(104)$ が 0.9 を越える場合、三方晶系の c 軸配向および層状構造のオーダーリングが進行していないことを表す。この場合、リチウムイオンの拡散が妨げられ、かつ拡散移動距離が大きくなるため、反応抵抗が増大し放電電位の低下と大電流充放電特性が低下することがある。したがって、FWHM $(003)/\text{FWHM}(104)$ は 0.9 以下であることが好ましい。

【0028】また、FWHM (003) およびFWHM (104) は、それぞれ、

$$0.1^\circ \leq \text{FWHM}(003) \leq 0.16^\circ$$

$$0.13^\circ \leq \text{FWHM}(104) \leq 0.2^\circ$$

であることが好ましく、

$$0.12^\circ \leq \text{FWHM}(003) \leq 0.15^\circ$$

$$0.14^\circ \leq \text{FWHM}(104) \leq 0.17^\circ$$

であることがより好ましい。本発明における複合酸化物のFWHM (003) がこの範囲内であると、放電容量、放電電位ともに高い値が得られる。一方、FWHM (104) は、例えば高酸素圧下加熱法を行うことによってこの範囲内にすることができる。これは、三方晶系の c 軸に垂直な方向への結晶成長が抑制されたことを示している。

【0029】また、複合酸化物の回折ピーク強度 $I(003)$ および $I(104)$ の比が $0.25 \leq I(104)/I(003) \leq 0.8$ であることが好ましい。 $I(104)/I(003)$ が 0.25 未満の場合、結晶の c 軸配向性が著しく高くなりリチウムの吸蔵・放出はし易くなるが活物質粒子表面において電解液との反応が起こりやすくなる。また、 $I(104)/I(003)$ が 0.8 を越える場合、三方晶系の c 軸配向および層状構造のオーダーリングが進行していないことを表す。この場合、リチウムイオンの拡散が妨げられ、かつ拡散移動距離が大きくなるため、反応抵抗が増大し放電電位の低下と大電流充放電特性が低下する。したがって、 $I(003)/I(104)$ は 0.25 以上 0.8 以下であることが好ましい。

【0030】前記正極活物質におけるニッケルの平均価数は 2.9 以上 3.1 以下であることが好ましい。ニッケルの平均価数が 2.9 未満の場合、二価のニッケルが結晶中に多く含まれることを表す。二価のニッケルはリチウムサイトに混入し、充放電に伴うリチウムの拡散を妨げると同時に、充放電可能なリチウムイオンの総量が

減少するため十分な放電容量を得ることができない。ニッケルの平均価数が3.1を越える場合、リチウムの欠損を生じていることを表す。この場合においても充放電可能なリチウムイオンの総量が減少するため十分な放電容量を得ることができない。したがって、ニッケルの平均価数は2.9以上3.1以下であることが好ましい。

【0031】本発明に係る非水電解液二次電池は、一般式 $Li_xM_{1-y}A_zB_zO_{2n-z}$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.25$, $1 \leq n \leq 2$) を満たし、MはCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、AはCo、Ni、Mn、B、Alから選ばれる少なくとも一種以上の元素、BはFからなる複合酸化物を主成分とする粒子の少なくとも一つの粒子を含む正極を具備し、前記粒子は一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向長さrと二次粒子の平均粒径D50との比 $D50/r$ が $10 \leq D50/r \leq 50$ の関係を満たすものである。このような粒子を含む正極を用いることによって、充放電反応にともなう結晶の膨張・収縮が緩和され易くなりサイクル特性は向上する。さらには二次粒子を形成する際に一次粒子同士の界面が減少するため、反応抵抗が低減される。これにより放電電位が上昇し、大電流特性が向上された非水電解液二次電池を提供することができる。

【0032】さらに、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルとの置換元素をCo、Mn、B、Al、FおよびLiから選ばれる1種以上の元素にすることによって、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴って結晶が歪むのを抑制することができるため、充放電サイクル特性が飛躍的に改善された非水電解液二次電池を提供することができる。また、リチウムマンガン複合酸化物に含まれるマンガンとの置換元素をCo、Ni、B、Al、FおよびLiから選ばれる1種以上の元素にすることによって、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴って結晶が歪むのを抑制することができるため、充放電サイクル特性が飛躍的に改善された非水電解液二次電池を提供することができる。

【0033】＜電池の構成＞本発明に係る非水電解液二次電池（例えば円筒型非水電解液二次電池）を図1を参照して詳細に説明すると、以下の通りである。

【0034】例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5および負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き上に捲回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば不織布、ポリプロピレン製微多孔フィルム、ポリエチレン製微多孔フィルム、ポリエチレン-ポリプロピレン製微多孔積層フィルム形成される。

【0035】前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前

記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、多端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0036】次に、前記正極4、前記負極6および電解液を具体的に説明する。

a) 正極4

前記正極4は、前記した正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、この合剤スラリーを集電体である基板に片側、もしくは両面に所望する大きさより大きな面積に、連続もしくは所望する長さで未塗布部分とを交互に塗布し、乾燥して薄板状にしたものを、所望する大きさに裁断することにより作製される。前記正極活物質を導電剤および結着剤とともに成形されたペレット、または前記正極活物質を導電材および結着剤とともに混練、シート化されたものを前記集電体に貼着することにより前記正極4が作製される。

【0037】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、およびその他をあげることができる。

【0038】前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-6フッ化プロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)-フッ化ビニリデン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン(FEP)-フッ化ビニリデン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデン三元共重合体、クロロトリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデン三元共重合体、フッ化ビニル-フッ化ビニリデン共重合体、エチレン-プロピレン-シエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、およびその他を用いることができる。

【0039】合剤スラリーにおける、前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、それぞれ正極活物質80~95重量%、導電剤3~20重量%、結着剤2~10重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記正極活物質は正極4を作製した状態で、片面のみの塗布量として100~400 g/m²の範囲にすることが好ましい。

【0040】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔、およびその他を用いることができるが、引っ張り強度、電気化学的な安定性および捲同時の柔軟性等を考慮するとアルミニウム箔がもっとも好ましい。このときの箔の厚さとしては、 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0041】前記正極活物質は、電極作製時における基板との密着性、電気化学特性を鑑みて、平均径 $D50$ が $0.2\sim50\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $2\sim20$ であることがより好ましい。また、前記正極活物質の比表面積は、 $0.2\sim2\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。前記比表面積を $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 未満にすると、電極作製時において前記正極活物質の充填密度が低下し、十分な放電容量が得られなくなる可能性がある。さらに、反応面積の減少により充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、反応面積の増加に伴い電解液の分解反応が起こりやすくなり、さらには正極活物質と電解液との反応により正極活物質の分解反応が進行し、過充電をはじめとする電池異常時において電池の異常発熱や破裂・発火といった状態を招きやすくなる。

【0042】b) 負極6

前記負極6は、リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む。前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物としては、例えばリチウムイオンをドーブしたポリアセタール、ポリアセチレン、ポリピロール、およびその他の導電性高分子、リチウムイオンをドーブした有機物焼結体からなる炭素材、およびその他をあげることができる。

【0043】前記炭素材は、その原料および焼成法により特性が相当異なる。例えば、黒鉛系炭素、黒鉛結晶部と非晶部が混在したような炭素、結晶層の積層に規則性のない乱層構造をとる炭素材などをあげることができる。

【0044】前記炭素材を含む負極は、具体的には次のような方法により作製される。前記炭素材に結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この合剤スラリーを集電体に片面、もしくは両面に所望する大きさより大きな面積に、連続もしくは所望する長さで未塗布部分との交互に塗布し、乾燥して薄板状にしたものを、所望する大きさに裁断して作製する。また、前記炭素材を結着剤とともに成形したペレット、または前記炭素材を結着剤とともに混練、シート化したものを前記集電体に貼着して前記負極を作製する。前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-6フッ化プロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、テ

ラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)-フッ化ビニリデン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン(FEP)-フッ化ビニリデン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデン三元共重合体、クロロトリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデン三元共重合体、フッ化ビニル-フッ化ビニリデン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0045】前記負極材料、結着剤の配合割合は、負極材料 $80\sim98$ 重量%、結着剤 $2\sim20$ 重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素材は負極6を作製した状態で、片面のみの塗布量として $50\sim200\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にすることが好ましい。前記集電体としては、例えば銅箔、ニッケル箔、およびその他を用いることができるが、電気化学的な安定性および捲回時の柔軟性等を考慮すると、銅箔がもっとも好ましい。このときの箔の厚さとしては、 $8\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0046】c) 電解液

前記電解液は非水溶媒に電解質を溶解した組成を有する。前記非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジエトキシエタン(DEE)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、1,3-ジオキソラン、1,3-ジメトキシプロパンから選ばれる1種または2種以上の混合物をあげることができる。前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO_4)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF_6)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、四塩化アルミニウムリチウム(LiAlCl_4)から選ばれる1種または2種以上のリチウム塩をあげることができる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5\sim1.5$ モル/リットルにすることが好ましい。

【0047】

【発明の実施の形態】実施例1

水酸化ニッケル粉末に $\text{Li}:\text{Ni}$ のモル比が $1.02:1$ となるように混合し、3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度に保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を、酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800

℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 LiNiO_2 であることが確認された。前記 LiNiO_2 粉末を90重量%、アセチレンブラック5重量%をボールミルで1時間混合した後、ポリフッ化ビニリデンが5重量%となるようN-メチルピロリドンに溶解させ、温度を10℃に、湿度を20%以下に保ちながら合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーをアルミニウム箔に塗布、乾燥、ロールプレスして正極を作製した。

【0048】また、メゾフェースピッチ系炭素繊維をアルゴンガス雰囲気下で3000℃にて黒鉛化し、さらに2400℃の塩素ガス雰囲気下で熱処理して黒鉛化炭素粉末を合成した。続いて、前記黒鉛化炭素粉末94重量%、ポリフッ化ビニリデン6重量%をN-メチルピロリドンに溶解させ、合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーを銅箔に塗布、乾燥、ロールプレスして負極を作製した。

【0049】前記正極、ポリプロピレン製微多孔フィルムからなるセパレータ、および前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周となるように渦巻き状に捲回電極群を作製した。さらに、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率1:2）に LiPF_6 を1.0モル/リットルの濃度で溶解させて、電解液とした。前記各電極群、および前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0050】実施例2

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末に $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が1.02:1となるように混合し、3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0051】実施例3

硝酸ニッケル粉末と硝酸コバルト粉末および硝酸アルミニウム粉末とを $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ のモル比が0.81:0.17:0.02になるように混合したものに3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ のモル比が1.02:1となるように3モル/リットルの

水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。

【0052】得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ であることが確認された。

【0053】得られた $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様に前記した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0054】実施例4

$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $\text{Al}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が0.01:1となるように混合し、1モル/リットルの硝酸アルミニウム水溶液に分散させたものに、1リットル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ のモル比が1.02:1となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0055】実施例5

$\text{Mn}:\text{Ni}$ のモル比が1:4となるように、3モル/リットルの硝酸マンガン水溶液に水酸化ニッケル粉末を分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})$ のモル比が1.02:1となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と

同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0056】実施例6

Li : Ni : F のモル比が 1.05 : 0.95 : 0.05 となるように、3 モル/リットル水酸化リチウム水溶液に水酸化ニッケル粉末とフッ化リチウムとを分散させたものを十分に混合した後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ であることが確認された。得られた $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0057】実施例7

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とを B : (Ni + Co) のモル比が 1.02 : 1 となるように混合した後、Li : (Ni + Co + B) のモル比が 1.02 : 1 となるように 3 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0058】実施例8

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末とフッ化リチウムとを Li : Ni : Co : F のモル比が 1.05 : 0.81 : 0.17 : 0.05 となるように 3 モル/リットル水酸化リチウム水溶液に分散させたものを十分に混合した後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ であることが確認された。得られた $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0059】実施例9

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末を、Mn : (Ni + Co) のモル比が 0.02 : 1 となるように 3 モル/リットルの硝酸マンガ水溶液に分散させたものに、3 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、Li : (Ni + Co + Mn) のモル比が 1.02 : 1 となるように 3 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0060】実施例10

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムと四ホウ酸リチウムとを B : Al : Mn : (Ni + Co) のモル比が 0.02 : 0.02 : 0.03 : 1 となるように 3 モル/リットルの硝酸マンガ水溶液に分散させたものに、3 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、Li : (Ni + Co + Mn + Al + B) のモル比が 1.02 : 1 となるように 3 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持した後、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0061】実施例11

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムと四ホウ酸リチウムとフッ化リチウムとを Li : B : Al : F : Mn : (Ni + Co) のモル比が 1.05 : 0.02 : 0.02 : 0.05 : 0.03 : 0.95 となるように 3 モル/リットルの硝酸マンガ水溶液に分散させたものに、3 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応

させた。得られた生成物に、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{B} + \text{F})$ のモル比が $1.05 : 0.95$ となるように 3 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持した後、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{F}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ であることが確認された。得られた $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{F}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0062】比較例 1 D50/r が 100 以上の正極活物質 (r : 0.1、D50 : 10.0)

$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $\text{Al} : (\text{Ni} + \text{Co})$ のモル比が $0.01 : 1$ となるように 1 モル/リットルの硝酸アルミニウム水溶液に分散させたものに、3 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 40~60℃に保持して撹拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物と水酸化リチウムとを $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$ のモル比が $1.02 : 1$ となるようにボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が 10% 以上 15% 以下となるようにアルゴンと酸素の混合ガス気流を毎時 10 リットル導入しながら、800℃の温度で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0063】比較例 2 D50/r が 10 未満の正極活物質 (r : 1.0、D50 : 8.0)

$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $\text{Al} : (\text{Ni} + \text{Co})$ のモル比が $0.01 : 1$ となるように 1 モル/リットルの硝酸アルミニウム水溶液に分散させたものに、3 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 40~60℃に保持して撹拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物と水酸化リチウムとを $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$ のモル比が $1.02 : 1$ となるように 3 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、710℃の温度で 48 時間保持して得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となる

ようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0064】実施例 12

硝酸マンガ粉末と硝酸リチウム粉末とを $\text{Li} : \text{Mn}$ のモル比が $1 : 1.95$ となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 LiMn_2O_4 であることが確認された。得られた LiMn_2O_4 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0065】実施例 13

硝酸マンガ粉末と硝酸コバルト粉末および硝酸リチウム粉末とを $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Co}$ のモル比が $1.02 : 1.8 : 0.2$ となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ であることが確認された。得られた $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0066】実施例 14

硝酸マンガ粉末と硝酸ニッケル粉末および硝酸リチウム粉末とを $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni}$ のモル比が $1.02 : 1.8 : 0.2$ となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら 800℃で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ であることが確認された。得られた $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0067】実施例 15

硝酸マンガ粉末と硝酸アルミニウム粉末および硝酸リ

チウム粉末とをLi:Mn:Alのモル比が1.02:1.98:0.02となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiMn}_{1.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$ であることが確認された。得られた $\text{LiMn}_{1.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0068】実施例16

硝酸マンガング粉末と四ホウ酸リチウム粉末および硝酸リチウム粉末とをLi:Mn:Bのモル比が1.02:1.98:0.02となるようにエタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiMn}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4$ であることが確認された。得られた $\text{LiMn}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0069】実施例17

硝酸マンガング粉末とフッ化リチウム粉末と硝酸リチウム粉末とをLi:Mn:Fのモル比が1.02:2:0.02となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ であることが確認された。得られた $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0070】実施例18

硝酸マンガング粉末、硝酸アルミニウム粉末、硝酸ニッケル粉末、硝酸コバルト粉末、および四ホウ酸リチウムとフッ化リチウムをLi:Mn:Ni:Co:B:Al:Fのモル比が1.02:1.92:0.02:0.02:0.02:0.02となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が18%

以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が95%以上となるようにして保持した後、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{Li}_{2.01}\text{Mn}_{1.92}\text{Co}_{0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{F}_{0.04}\text{O}_{3.96}$ であることが確認された。得られた $\text{Li}_{2.01}\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{F}_{0.04}\text{O}_{3.96}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0071】比較例3 D50/rが100以上の正極活物質(r:0.1、D50:15.0)

硝酸マンガング粉末と硝酸リチウム粉末とをLi:Mnのモル比が1.02:2となるようにエタノールを溶媒として十分に分散させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、650℃の温度で5時間保持して加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 LiMn_2O_4 であることが確認された。得られた LiMn_2O_4 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0072】比較例4 D50/rが10未満の正極活物質(r:1.0、D50:8.0)

硝酸マンガング粉末と硝酸リチウム粉末とをLi:Mnのモル比が1.02:2となるようにエタノールを溶媒として十分に分散した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で48時間保持して加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 LiMn_2O_4 であることが確認された。得られた LiMn_2O_4 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0073】実施例1~18、比較例1~4の電池特性は表1に示す通りである。それぞれの非水電解液二次電池について、充電を4.2Vまで定電流400mAで行った後、さらに4.2Vの定電圧でトータル8時間行い、2.7Vまで400mA、2000mA、4000mAの定電流で放電したときの放電容量を測定し、400mA放電時の容量に対する容量維持率を求めた。また、充電を4.2Vまで定電流400mAで行った後、さらに4.2Vの定電圧でトータル8時間行った後、2.7Vまで400mAの定電流で放電したときの充放電サイクル特性を調べた。

【0074】

表1 非水電解液二次電池における、D50/rと特性値

例番号	D50/r	放電時容量維持率(%)		平均放電電圧(V)	サイクル寿命*
		2000mA	4000mA		

実施例1	25	92	80	3.67	510
実施例2	33	95	82	3.64	525
実施例3	48	96	83	3.65	530
実施例4	14	98	83	3.68	550
実施例5	25	90	71	3.62	510
実施例6	40	88	69	3.61	550
実施例7	50	88	70	3.64	535
実施例8	33	87	66	3.62	540
実施例9	50	85	67	3.63	510
実施例10	48	84	65	3.61	520
実施例11	29	83	62	3.62	550
実施例12	25	82	64	3.83	500
実施例13	40	84	72	3.82	540
実施例14	29	81	61	3.82	520
実施例15	33	85	70	3.81	530
実施例16	14	83	65	3.78	525
実施例17	48	81	63	3.75	540
実施例18	33	80	61	3.76	530
比較例1	100	67	35	3.56	530
比較例2	8	89	78	3.62	100
比較例3	150	62	34	3.68	500
比較例4	8	84	72	3.72	100

* 容量が初期容量の80%に到達するサイクル数

【0075】表1に示したように、実施例1～18の非水電解液二次電池は、比較例1～4の非水電解液二次電池に較べて、放電電位が高く、大電流特性に優れる。また、サイクル特性が顕著に改善されることがわかる。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、放電電圧が高く大電流充放電特性に優れ、かつサイクル特性に優れる非水電解液二次電池を提供することができる。

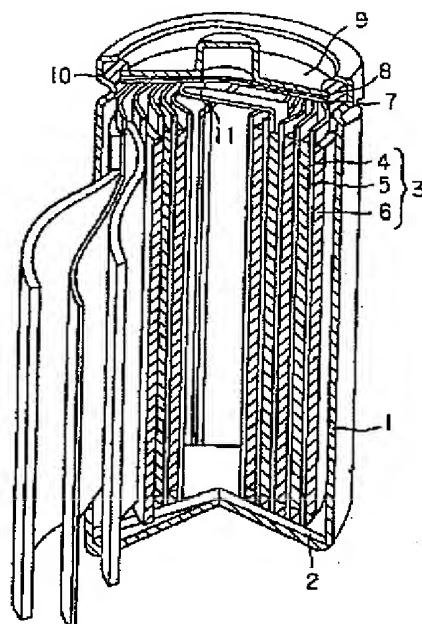
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる円筒型非水電解液二次電池を示す部分断面図。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 絶縁体
- 3 電極群
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 負極
- 7 絶縁紙
- 8 絶縁封口板
- 9 正極端子
- 10 正極リード

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 11 月 29 日 (1999. 11. 29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】(A) 一般式 $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{A}_y \text{F}_z \text{O}_{2n-z}$ (ここで、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $1 \leq n \leq 2$ 、M は Co、Ni、Mn から選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、A は Co、Ni、Mn、B、Al から選ばれる少なくとも一種以上の元素である) で表される複合酸化物を正極活物質に用いた正極、(B) リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極、および (C) 非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを具備してなる非水電解液二次電池であって、前記正極活物質は C 軸配向性を持った結晶構造を有する、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向平均長さ r と二次粒子の粒度分布の体積累積頻度が 50% に達する粒径 $D50$ との比 $D50/r$ が $10 \leq D50/r \leq 50$

であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 2】比 $D50/r$ が $20 \leq D50/r \leq 40$

である、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】近年、VTR、携帯電話、モバイルコンピュータ等の各種の電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とする非水電解液二次電池の研究が活発に行われている。すでに、 LiCoO_2 を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が高エネルギー密度の二次電池として実用化されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】[発明の概要]

<要旨> 本発明の非水電解液二次電池は、(A) 一般式 $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{A}_y \text{F}_z \text{O}_{2n-z}$ (ここで、 $0.9 \leq x \leq$

1. 1、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $1 \leq n \leq 2$ 、MはCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、AはCo、Ni、Mn、B、Alから選ばれる少なくとも一種以上の元素である)で表される複合酸化物を正極活物質に用いた正極、(B)リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極、および

(C)非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを具備してなるものであって、前記正極活物質はC軸配向性を持った結晶構造を有する、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向長さrと二次粒子の平均粒径D50との比D50/rが

$$10 \leq D50/r \leq 50$$

であることを特徴とするものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】[発明の具体的説明]

<正極活物質>本発明の非水電解液二次電池は、一般式 $Li_x M_{1-y} A_y F_z O_{2n-z}$ (ここで、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $1 \leq n \leq 2$ 、MはCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移元素、AはCo、Ni、Mn、B、Alから選ばれる少なくとも一種以上の元素である)で表される複合酸化物であって、C軸配向性を持った結晶構造を有する、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向長さrと二次粒子の平均粒径D50との比D50/rが

$$10 \leq D50/r \leq 50$$

であることを特徴とする正極活物質を用いるものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】実施例4

$Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとをA1:(Ni+Co)のモル比が0.01:1となるように混合し、1モル/リットルの硝酸アルミニウム水溶液に分散させたものに、1リットル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物に、Li:(Ni+Co+A1)のモル比が1.02:1となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反

応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ であることが確認された。得られた $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】実施例5

Mn:Niのモル比が1:4となるように、3モル/リットルの硝酸マンガ水溶液に水酸化ニッケル粉末を分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、Li:(Ni+Mn)のモル比が1.02:1となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ であることが確認された。得られた $LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】実施例9

$Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末を、Mn:(Ni+Co)のモル比が0.02:1となるように3モル/リットルの硝酸マンガ水溶液に分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、Li:(Ni+Co+Mn)のモル比が1.02:1となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を

行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】実施例10

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムと四ホウ酸リチウムとを $\text{B}:\text{Al}:\text{Mn}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $0.02:0.02:0.03:1$ となるように3モル/リットルの硝酸マンガン水溶液に分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{B})$ のモル比が $1.02:1$ となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が95%以上となるようにして保持した後、1MPaまで加圧しながら 800°C で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】実施例11

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムと四ホウ酸リチウムとフッ化リチウムとを $\text{Li}:\text{B}:\text{Al}:\text{F}:\text{Mn}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $1.05:0.02:0.02:0.05:0.03:0.95$ となるように3モル/リットルの硝酸マンガン水溶液に分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{B}+\text{F})$ のモル比が $1.05:0.95$ となるように3モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下

し、十分に混合した後、酸素濃度が18%以上100%以下となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で保持された反応炉中に噴霧し、酸素濃度が95%以上となるようにして保持した後、1MPaまで加圧しながら 800°C で5時間加熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{F}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ であることが確認された。得られた $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{F}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】比較例1 $\text{D50}/r$ が100以上の正極活物質($r:0.1$ 、 $\text{D50}:10.0$)

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $\text{Al}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $0.01:1$ となるように1モル/リットルの硝酸アルミニウム水溶液に分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物と水酸化リチウムとを $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ のモル比が $1.02:1$ となるようにボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が10%以上15%以下となるようにアルゴンと酸素の混合ガス気流を毎時10リットル導入しながら、 800°C の温度で5時間熱処理を行った。得られた生成物をX線回折により測定したところ、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であることが確認された。得られた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】比較例2 $\text{D50}/r$ が10未満の正極活物質($r:1.0$ 、 $\text{D50}:8.0$)

$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $\text{Al}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $0.01:1$ となるように1モル/リットルの硝酸アルミニウム水溶液に分散させたものに、3モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得ら

れた生成物と水酸化リチウムとを $Li : (Ni + Co + Al)$ のモル比が $1.02 : 1$ となるように 3 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、 $710^{\circ}C$ の温度で 48 時間保持して得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら $800^{\circ}C$ で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ であることが確認された。得られた $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正内容】

【0069】実施例 17

硝酸マンガング粉末とフッ化リチウム粉末と硝酸リチウム粉末とを $Li : Mn : F$ のモル比が $1.02 : 2 : 0.02$ となるように混合し、エタノールを溶媒として十分に分散させた後、酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、 $700^{\circ}C$ の温度で

保持された反応炉中に噴霧し、得られた生成物を酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、1 MPa まで加圧しながら $800^{\circ}C$ で 5 時間加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $Li_{1.02}Mn_2F_{0.02}O_{8.98}$ であることが確認された。得られた $Li_{1.02}Mn_2F_{0.02}O_{8.98}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】比較例 4 $D50/r$ が 10 未満の正極活物質 ($r : 1.0, D50 : 8.0$)

硝酸マンガング粉末と硝酸リチウム粉末とを $Li : Mn$ のモル比が $1.02 : 2$ となるようにエタノールを溶媒として十分に分散した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 18% 以上 100% 以下となるように酸素気流を導入しながら、 $700^{\circ}C$ の温度で 48 時間保持して加熱処理を行った。得られた生成物を X 線回折により測定したところ、 $LiMn_2O_4$ であることが確認された。得られた $LiMn_2O_4$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水電解液二次電池を組み立てた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA04 BA03 BB05 BB12
BC01 BD00 BD02 BD03
5H014 EE01 EE10 HH00 HH01 HH06
5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07
AL16 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ14 DJ16 HJ02
HJ05